

# Block copolymers and method for production and utilization thereof

**Publication number:** CN1382171 (A)

**Publication date:** 2002-11-27

**Inventor(s):** SCHERER M [DE]; SOUCHIK J [DE]; BOLLINGER J M [DE]  
+

**Applicant(s):** ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE] +

**Classification:**











**- international:** *C08F2/38; C08F293/00; C08F297/08; C08L53/00; C10L1/08; C10L1/192; C10L1/195; C10L10/08; C10L10/14; C10M145/14; C10M145/16; C10M147/02; C10M149/02; C10M149/06; C10M149/08; C10M149/10; C10M151/02; C10M153/02; C10M155/02; C10M155/04; C10N20/04; C10N30/02; C08F2/38; C08F293/00; C08F297/00; C08L53/00; C10L1/00; C10L1/10; C10L10/08; C10L10/14; C10M145/00; C10M147/00; C10M149/00; C10M151/00; C10M153/00; C10M155/00; (IPC1-7): C08F2/38; C08F293/00; C08K5/00; C08L53/00; C10M143/10*

**- European:** C08F293/00; C08F293/00B; C08L53/00; C08L53/00

**Application number:** CN20008014826 20001118

**Priority number(s):** US19990450744 19991130

**Also published as:**

 CN100475871 (C)  
 WO0140339 (A1)  
 MXPA02005366 (A)  
 JP2003516430 (T)  
 EP1235870 (A1)  
 DE10015533 (A1)  
 CA2392727 (A1)  
 CA2392727 (C)  
 BR0015825 (A)  
 AU1703301 (A)

<< less

Abstract not available for CN 1382171 (A)

Abstract of corresponding document: **WO 0140339 (A1)**

The invention relates to block copolymers that are obtained by polymerizing a mixture of olefinically unsaturated monomers consisting of: a) 0 to 40 weight % of one or more ethylenically unsaturated ester compounds of formula (I), wherein R represents hydrogen or methyl, R<1> represents a linear or branched alkyl radical having 1 to 5 carbon atoms, R<2> and R<3> independently represent hydrogen or a group of formula COOR', wherein R1' represents hydrogen or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms; b) 10 to 98 weight % of one or more ethylenically unsaturated ester compounds of formula (II), wherein R represents hydrogen or methyl, R4 represents a linear or branched alkyl radical having 6 to 15 carbon atoms, R<5> and R<6> independently represent hydrogen or a group of formula -COOR", wherein R" represents hydrogen or an alkyl group having 6 to 15 carbon atoms, c) 0 to 80 weight % of one or more ethylenically unsaturated ester compounds of formula (III), wherein R represents hydrogen or methyl, R<7> represents a linear or branched alkyl radical having 16 to 30 carbon atoms, R<8> and R<9> independently represent hydrogen or a group of formula -COOR"', wherein R''' represents hydrogen or an alkyl group having 16 to 30 carbon atoms, d) 0 to 50 weight % of comonomers, whereby the mixture of ethylenically unsaturated monomers is discontinuously modified during chain growth with the purpose of obtaining block copolymers whose blocks have at least 30 monomer units. The novel copolymers are used as setting point improvers.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00814826.0

[43] 公开日 2002 年 11 月 27 日

[11] 公开号 CN 1382171A

[22] 申请日 2000.11.18 [21] 申请号 00814826.0

[30] 优先权

[32] 1999.11.30 [33] US [31] 09/450,744

[86] 国际申请 PCT/EP00/11502 2000.11.18

[87] 国际公布 WO01/40339 德 2001.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.25

[71] 申请人 罗麦斯添加剂有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 M·舍勒尔 J·索音克

J·M·柏林戈尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 刘明海

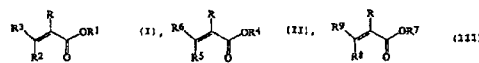
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 0 页

[54] 发明名称 嵌段共聚物及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及可通过聚合组成如下的烯属不饱和单体的混合物而得到的嵌段共聚物:a)0-40%重量的一种或多种具有结构式(I)的烯属不饱和酯化合物,其中 R 是氢或甲基,R<sup>1</sup>表示具有 1-5 个碳原子的线性或支链烷基残基,R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>独立地表示氢或具有结构式 -COOR' 的基团,其中 R' 表示氢或具有 1-5 个碳原子的烷基,b)10-98%重量的一种或多种具有结构式(II)的烯属不饱和酯化合物,其中 R 是氢或甲基,R<sup>4</sup>表示具有 6-15 个碳原子的线性或支链烷基残基,R<sup>5</sup>和 R<sup>6</sup>独立地是氢或具有结构式 -COOR'' 的基团,其中 R'' 表示氢或具有 6-15 个碳原子的烷基基团,c)0-80%重量的一种或多种具有结构式(III)的烯属不饱和酯化合物,其中 R 是氢或甲基,R<sup>7</sup>表示具有 16-30 个碳原子的线性或支链烷基残基,R<sup>8</sup>和 R<sup>9</sup>独立地是氢或具有结构式 -COOR''' 的基团,其中 R''' 表示氢或具有 16-30 个碳原子的烷基,d)0-50%重量的共聚单体,其中烯属不饱和单体的混合物在链生长

过程中不连续改变,这样得到其嵌段具有至少 30 个单体单元的嵌段共聚物。这种新的共聚物用作倾点改进剂。



1. 一种嵌段共聚物,可通过聚合组成如下的烯属不饱和单体的混合物而得到:

a)0-40%重量的一种或多种具有结构式(I)的烯属不饱和酯化合物:



其中 R 是氢或甲基,  $\text{R}^1$  表示具有 1-5 个碳原子的线性或支链烷基残基,  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  独立地表示氢或具有结构式  $-\text{COOR}'$  的基团,其中  $\text{R}'$  表示氢或具有 1-5 个碳原子的烷基,

b)10-98%重量的一种或多种具有结构式(II)的烯属不饱和酯化合物:



其中 R 是氢或甲基,  $\text{R}^4$  表示具有 6-15 个碳原子的线性或支链烷基残基,  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  独立地是氢或具有结构式  $-\text{COOR}''$  的基团,其中  $\text{R}''$  表示氢或具有 6-15 个碳原子的烷基基团,

c)0-80%重量的一种或多种具有结构式(III)的烯属不饱和酯化合物:



其中 R 是氢或甲基,  $\text{R}^7$  表示具有 16-30 个碳原子的线性或支链烷基残基,  $\text{R}^8$  和  $\text{R}^9$  独立地是氢或具有结构式  $-\text{COOR}'''$  的基团, 其中  $\text{R}'''$  表示氢或具有 16-30 个碳原子的烷基,

d)0-50%重量的共聚单体,

分别相对烯属不饱和单体的总重，其中烯属不饱和单体的混合物在链生长过程中不连续改变，这样得到其嵌段具有至少 30 个单体单元的嵌段共聚物。

2. 根据权利要求 1 的嵌段共聚物，特征在于，所述嵌段具有至少 50 个单体单元。

3. 根据权利要求 1 或 2 的嵌段共聚物，特征在于，该共聚物不同嵌段的长度的比率为 3:1 至 1:3。

4. 根据一项或多项前述权利要求的嵌段共聚物，特征在于，所述嵌段共聚物具有至少三个嵌段。

5. 根据一项或多项前述权利要求的嵌段共聚物，特征在于，不同嵌段仅在单体单元的浓度上不同。

6. 根据一项或多项前述权利要求的嵌段共聚物，特征在于，不同嵌段的特征在于 5% 或更高的至少一种单体单元的浓度差。

7. 根据一项或多项前述权利要求的嵌段共聚物，特征在于，所述共聚物的重均分子量为 10000-500000 克/摩尔。

8. 根据一项或多项前述权利要求的嵌段共聚物，特征在于，多分散性( $M_w/M_n$ )为 1-12, 尤其是 1.05-2。

9. 一种作为润滑油添加剂的浓缩物，特征在于，所述浓缩物包含 15-85% 重量的一种或多种根据权利要求 1-8 一项或多项的嵌段共聚物。

10. 根据权利要求 9 的浓缩物，特征在于，所述浓缩物还包含有机溶剂，尤其是矿物油和/或合成油。

11. 一种包含根据权利要求 1-8 一项或多项的嵌段共聚物的润滑油。

12. 根据权利要求 11 的润滑油，特征在于，所述根据权利要求 1-8 一项或多项的嵌段共聚物的存在量为 0.01-10% 重量，尤其是 0.01-2% 重量。

13. 根据权利要求 9 的浓缩物或根据权利要求 11 的润滑油，特征在于，它还包含粘度指数促进剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂、洗涤剂、分散剂、EP 添加剂、泡沫抑制剂、减摩剂、和/或去乳化剂。

14. 包含根据权利要求 1-8 一项或多项的嵌段共聚物的内燃机生物燃

料。

15. 根据权利要求 14 的内燃机生物燃料, 特征在于, 所述根据权利要求 1-8 一项或多项的嵌段共聚物的存在量为 0.01-10% 重量, 尤其是 0.01-2% 重量。

16. 一种制备根据权利要求 1-8 一项或多项的嵌段共聚物的方法, 特征在于, 烯属不饱和单体利用具有可转移原子团的引发剂、以及一种或多种包括至少一种过渡金属的催化剂, 在能够与所述金属催化剂形成配位化合物的配体的存在下进行聚合。

17. 根据权利要求 1-8 一项或多项的共聚物作为倾点改进剂或流动促进剂的用途。

## 嵌段共聚物及其制备方法和用途

本发明涉及嵌段共聚物、包含这些共聚物的浓缩物和润滑油、一种制备这些共聚物的方法以及它们作为倾点抑制剂的用途。

润滑油，尤其是例如通过蒸馏得自石油的矿物油，通常包含长链正烷烃，后者一方面带来良好的粘度/温度性能，但另一方面在冷却时沉淀为结晶形式并因此对油的流动产生不利影响或完全阻碍(“堵塞”)。低温流动性能的改进可例如通过脱蜡而实现。但要获得完全脱蜡则明显增加成本。为此，部分脱蜡获得最高约-15℃的倾点范围，而且该倾点可通过加入所谓倾点抑制剂或倾点促进剂而进一步降低。这些试剂甚至可以0.01-1%重量的浓度有效地降低倾点。

但这些化合物的作用模式尚未完全明晰。在任何情况下，据说石蜡状化合物被引入正生长的石蜡晶体表面上并因此停止进一步结晶，尤其是延伸晶体结构的形成。

某些结构成分已知具有倾点改进活性。尤其是，具有足够长烷基侧链的聚合物具有倾点改进效果。在此，据说这些烷基被引入正生长的石蜡晶体中并中断晶体生长(参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第四版, Vol. 20, Verlag Chemie, 1981, p. 548)。此外，对工业上可用的倾点抑制剂的要求是，它们具有良好的热、氧化和化学稳定性、剪切强度、等。此外，应该可在成本有利的基础上生产倾点改进剂，因为它们大量使用。

具有长链烷基的聚甲基丙烯酸酯广泛用作倾点抑制剂。这些化合物例如描述于US专利2091627，US专利2100 993，US专利2114233 和 EP-A-0 236844。一般来说，这些倾点抑制剂通过自由基聚合反应而生产。因此，它们可在成本有利的基础上生产。它们例如在倾点(按照 ASTM D-97)，微旋转粘度测试值(按照 ASTM D-4684 )或扫描 Brookfield结果(按照 ASTM D-5133)方面的低温性能可用于许多场合，

但这些低温性能在许多场合中仍然不足。

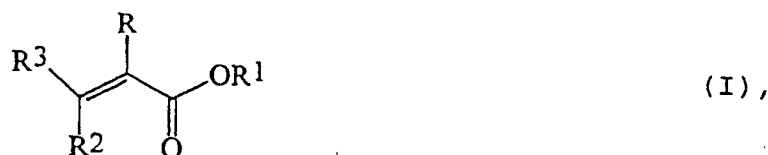
在此应该注意，可少量加入更有效的添加剂以获得所需的低温流动性能。对于润滑油的量和所用的内燃机生物燃料，即使较少差别也会有明显的节约可能。

考虑到已有技术，本发明现在的任务是制备可用的添加剂，由此可相对传统添加剂提高润滑油和内燃机生物燃料在低温下的流动性能。此外，本发明的一个任务是制备在氧化和热应力方面具有高稳定性并具有高剪切强度的可用添加剂。同时，这种新的添加剂可希望以简单和经济的方式生产。

可容易由本介绍材料推出或表现出的这些和其它没有明确提及的任务由一种具有权利要求1所有特征的嵌段聚合物解决。按照本发明的共聚物的适宜改进在从属于权利要求1的那些权利要求中要求保护。关于作为润滑油添加剂的浓缩物，权利要求9提供了以下任务的解决方案，而权利要求11和14则保护包含本发明聚合物的润滑油或内燃机生物燃料。权利要求16和17表示一种与嵌段共聚物制备方法及其用途有关的解决问题的方案。

作为倾点改进剂或流动促进剂的高效嵌段共聚物通过聚合组成如下的烯属不饱和单体的混合物而得到：

a) 0-40%重量的一种或多种具有结构式(I)的烯属不饱和酯化合物：



其中 R 是氢或甲基，R<sup>1</sup> 表示具有 1-5 个碳原子的线性或支链烷基残基，R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 独立地表示氢或具有结构式-COOR'的基团，其中 R' 表示氢或具有 1-5 个碳原子的烷基，

b) 10-98%重量的一种或多种具有结构式(II)的烯属不饱和酯化合物：



其中R是氢或甲基,R<sup>4</sup>表示具有6-15个碳原子的线性或支链烷基残基,R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地是氢或具有结构式—COOR”的基团,其中R”表示氢或具有6-15个碳原子的烷基基团,

c)0-80%重量的一种或多种具有结构式(III)的烯属不饱和酯化合物:



其中R是氢或甲基,R<sup>7</sup>表示具有16-30个碳原子的线性或支链烷基残基,R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>独立地是氢或具有结构式—COOR””的基团,其中R””表示氢或具有16-30个碳原子的烷基,

d)0-50%重量的共聚单体,

其中以%重量表示的数据分别指烯属不饱和单体的总重,其中烯属不饱和单体的混合物在链生长过程中不连续改变。倾点改进效果可例如按照ASTM D97来测定。

此外,包含本发明嵌段共聚物的润滑油具有优异的按照ASTM D 4684得到的微旋转粘度值(MRV)和按照ASTM D 5133得到的扫描Brookfield结果。

包含本发明嵌段共聚物的内燃机生物燃料在根据IP 309的冷过滤器堵塞点测量中或按照ASTM D 4539进行的低温流动试验时具有异常的结果。

如果想在给定温度下获得某些流动性能,添加剂的量可通过本发明减少。

同时,许多其它优点可通过本发明的嵌段共聚物而获得。其中有:

本发明共聚物的特征在于一种窄分子量分布。由此可获得一种对剪切高稳定性的效果。

本发明嵌段共聚物可在成本有利的基础上生产。



该嵌段共聚物具有高耐氧化性且化学上非常稳定。

该嵌段共聚物在许多不同的矿物油或内燃机生物燃料中具有优异的效率。

嵌段共聚物是指包含至少两种嵌段的共聚物。此时的嵌段是具有一种或多种单体结构单元的恒定组成的共聚物的链段。单个嵌段可由不同单体形成。此外，嵌段也可仅在不同单体单元的浓度上不同，其中具有不同单体单元的统计分布可出现在一个嵌段内。

按照本发明的一个有价值的方面，不同嵌段的特征在于5%或更高，优选至少10%，尤其是优选至少20%的至少一种单体单元的浓度差，但不受此任何局限。

术语“单体单元的浓度”是指衍生自所用单体的那些单元的数目，相对重复单元在嵌段内的总数。浓度差来自两个嵌段中至少一种单体单元的浓度之间的差异。

聚合物的多分散性是专业技术人员已知的。因此，浓度差方面的数据是指相应链段中所有聚合物链上的统计平均。

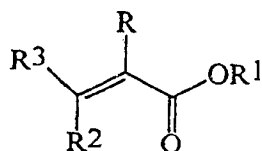
嵌段的长度可在宽限度内变化。按照本发明，嵌段具有至少30，优选至少50，特别优选至少100，最优选至少150个单体单元。

按照本发明的一个优选方面，该共聚物的不同嵌段的长度的比率为3:1至1:3，优选2:1至1:2，特别优选1.5:1至1:1.5，但本发明意味着还包括嵌段长度相互间的其它比率。

除了具有两个嵌段的嵌段共聚物，具有至少三个，优选至少四个嵌段的嵌段共聚物也是本发明的目标。

可得到本发明嵌段共聚物的组合物尤其包含具有不同醇残基的(甲基)丙烯酸酯，马来酸酯和富马酸酯。术语(甲基)丙烯酸酯包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及两者的混合物。这些单体在很大程度上是已知的。在此，烷基残基可以是线性、环状或支链的。

可得到本发明共聚物的混合物可包含0-40%重量，尤其0.5-20%重量的一种或多种具有结构式(I)的烯属不饱和酯化合物：

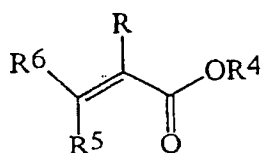


(I),

其中R是氢或甲基,R<sup>1</sup>表示具有1-5个碳原子的线性或支链烷基残基,R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>独立地表示氢或具有结构式-COOR'的基团,其中R'表示氢或具有1-5个碳原子的烷基。

组分(a)的例子为是,除了别的,衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,富马酸酯和马来酸酯,如(甲基)丙烯酸甲基酯,(甲基)丙烯酸乙基酯,(甲基)丙烯酸正丙基酯,(甲基)丙烯酸异丙基酯,(甲基)丙烯酸正丁基酯,(甲基)丙烯酸叔-丁基酯和(甲基)丙烯酸戊基酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯,如(甲基)丙烯酸环戊基酯;衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸2-丙炔基酯,(甲基)丙烯酸烯丙基酯和(甲基)丙烯酸乙烯基酯。

作为一种重要的组分,所要聚合的组合物包含10-98%重量,尤其20-95%重量的一种或多种具有结构式(II)的烯属不饱和酯化合物:



(II),

其中R是氢或甲基,R<sup>4</sup>表示具有6-15个碳原子的线性或支链烷基残基,R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地是氢或具有结构式-COOR''的基团,其中R''表示氢或具有6-15个碳原子的烷基基团。

其中包括,除了别的,衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯,富马酸酯和马来酸酯,如(甲基)丙烯酸己基酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯,(甲基)丙烯酸庚基酯,(甲基)丙烯酸2-叔-丁基庚基酯,(甲基)丙烯酸辛基酯,(甲基)丙烯酸3-异丙基庚基酯,(甲基)丙烯酸壬基酯,(甲基)丙烯酸癸基酯,(甲基)丙烯酸十一烷基酯,(甲基)丙烯酸5-甲基十一烷基酯,(甲基)丙烯酸十二烷基酯,(甲基)丙烯酸2-甲基十二烷基酯,(甲基)丙烯酸十三烷基酯,(甲基)丙烯酸5-甲基十三烷基酯,(甲基)丙烯酸十四烷基酯,(甲基)丙烯酸十五烷基酯;衍生自不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸油基酯;(甲基)丙

烯酸环烷基酯如(甲基)丙烯酸3-乙烯基环己基酯,(甲基)丙烯酸环己基酯,(甲基)丙烯酸冰片基酯;和相应的富马酸酯和马来酸酯。

此外,本发明所用单体混合物可包含0-80%重量,优选0.5-60%重量的一种或多种具有结构式(III)的烯属不饱和酯化合物:



其中R是氢或甲基,R<sup>7</sup>表示具有16-30个碳原子的线性或支链烷基残基,R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>独立地是氢或具有结构式—COOR<sup>''</sup>的基团,其中R<sup>''</sup>表示氢或具有16-30个碳原子的烷基。

组分(c)的例子为是,除了别的,衍生自饱和醇的(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸十六烷基酯,(甲基)丙烯酸2-甲基十六烷基酯,(甲基)丙烯酸十七烷基酯,(甲基)丙烯酸5-异丙基十七烷基酯,(甲基)丙烯酸4-叔-丁基十八烷基酯,(甲基)丙烯酸5-乙基十八烷基酯,(甲基)丙烯酸3-异丙基十八烷基酯,(甲基)丙烯酸十八烷基酯,(甲基)丙烯酸十九烷基酯,(甲基)丙烯酸二十烷基酯,(甲基)丙烯酸鲸蜡基二十烷基酯,(甲基)丙烯酸硬脂基二十烷基酯,(甲基)丙烯酸二十二烷基酯和/或(甲基)丙烯酸二十烷基三十四烷基酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯如(甲基)丙烯酸2,4,5-三-叔丁基-3-乙烯基环己基酯,(甲基)丙烯酸2,3,4,5-四-叔丁基环己基酯;甲基丙烯酸环氧乙烷基酯如甲基丙烯酸10,11-环氧十六烷基酯;以及相应的富马酸酯和马来酸酯。

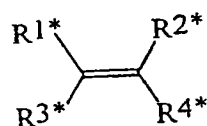
具有长链醇残基的酯化合物,尤其组分(b)和(c)可例如,通过将(甲基)丙烯酸酯,富马酸酯,马来酸酯和/或相应的酸与长链脂肪醇进行反应而得到,其中一般得到酯如具有不同长链醇残基的(甲基)丙烯酸酯的混合物。这些脂肪醇包括,除了别的,Oxo Alcohol<sup>®</sup> 7911和Oxo Alcohol<sup>®</sup> 7900, Oxo Alcohol<sup>®</sup> 1100(Monsanto); Alphanol<sup>®</sup> 79(ICI); Nafol<sup>®</sup> 1620,Alfol<sup>®</sup> 610和Alfol<sup>®</sup> 810 (Condea); Epal<sup>®</sup> 610和Epal<sup>®</sup> 810(Ethyl Corporation); Linevol<sup>®</sup> 79, Linevol<sup>®</sup> 911 和 Dobanol<sup>®</sup> 25L(Shell AG); Lial 125

(Augusta<sup>®</sup> Mailis); Dehydad<sup>®</sup> 和 Lorol<sup>®</sup> (Henkel KGaA) 和 Linopol<sup>®</sup> 7-11 和 Acropol<sup>®</sup> 91 (Ugine Kuhlmann).

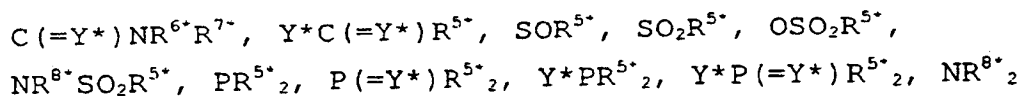
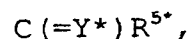
在烯属不饱和酯化合物中, (甲基)丙烯酸酯相对马来酸酯和富马酸酯特别优选, 即, 结构式(I),(II)和(III)的 $R^2, R^3, R^5, R^6, R^8, R^9$ 在特别优选的实施方案中表示氢。

组分(d)尤其包括可与具有结构式(I),(II)和/或(III)的烯属不饱和酯化合物共聚的烯属不饱和单体。

但对应于下式的共聚单体尤其适用于本发明的聚合反应:



其中 $R^{1*}$ 和 $R^{2*}$ 独立地选自氢, 卤素, CN, 可被1至 $(2n+1)$ 个卤素原子取代的具有1-20, 优选1-6和尤其优选1-4碳原子的线性或支链烷基基团, 其中 $n$ 是烷基(例如 $CF_3$ )的碳原子数, 可被1至 $(2n-1)$ 个卤素原子, 优选氯取代的具有2-10, 优选2-6和尤其优选2-4碳原子的 $\alpha, \beta$ -不饱和线性或支链链烯基或炔基, 其中 $n$ 是烷基例如 $CH_2=CCl-$ 的碳原子数, 可被1至 $(2n-1)$ 个卤素原子, 优选氯取代的具有3-8个碳原子的环烷基, 其中 $n$ 是环烷基的碳原子数; 可被其它 $R^{8*}$ , 芳基, 或杂环基团季化的



, 其中 $Y^*$ 可以是 $NR^{8*}$ , S或O, 优选O;  $R^{5*}$ 是具有1-20个碳原子的烷基, 具有1-20个碳原子的烷基硫代基团,  $OR^{15}$  ( $R^{15}$ 是氢或碱金属), 具有1-20个碳原子的烷氧基, 芳基氧基或杂环基氧基;  $R^{6*}$ 和 $R^{7*}$ 独立地是氢或具有1-20个碳原子的烷基, 或 $R^{6*}$ 和 $R^{7*}$ 可共同形成具有2-7, 优选2-5个碳原子的亚烷基, 其中它们形成3-8元, 优选3-6元环, 和 $R^{8*}$ 是氢, 具有1-20个碳原子的线性或支链烷基或芳基;

$R^{3*}$ 和 $R^{4*}$ 独立地选自氢, 卤素(优选氟或氯), 具有1-6个碳原子的烷基和 $COOR^{9*}$ , 其中 $R^{9*}$ 是氢, 碱金属或具有1-40个碳原子的, 或 $R^{1*}$ 和 $R^{3*}$ 可共同

构成一个可被1-2n'个卤素原子或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基取代的具有结构式(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>的基团,或可构成一种具有结构式C(=O)-Y\*-C(=O)的基团,其中n'是2-6,优选3或4,和Y\*定义如上;和其中至少两个残基R<sup>1\*</sup>、R<sup>2\*</sup>、R<sup>3\*</sup>和R<sup>4\*</sup>是氢或卤素。

这些包括,除了别的,(甲基)丙烯酸羟基烷基酯如甲基丙烯酸3-羟基丙基酯,甲基丙烯酸3,4-二羟基丁基酯,甲基丙烯酸2-羟基乙基酯,甲基丙烯酸2-羟基丙基酯,(甲基)丙烯酸2,5-二甲基-1,6-己二醇酯,(甲基)丙烯酸1,10-癸二醇酯;

(甲基)丙烯酸氨基烷基酯如N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺,甲基丙烯酸3-二乙基氨基戊基酯,(甲基)丙烯酸3-二丁基氨基十六烷基酯;

(甲基)丙烯酸的腈和其它的含氮甲基丙烯酸酯如N-(甲基丙烯酰基氧基乙基)二异丁基酮亚胺,N-(甲基丙烯酰基氧基乙基)二(十六烷基)酮亚胺,甲基丙烯酰基酰氨基乙腈,2-甲基丙烯酰基氧基乙基甲基氨基腈,甲基丙烯酸氰基甲基酯;

(甲基)丙烯酸芳基酯如甲基丙烯酸苄基酯或甲基丙烯酸苯基酯,其中芳基残基可分别未取代或被取代最高4次;

含羰基的甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸2-羧基乙基酯,甲基丙烯酸羧基甲基酯,甲基丙烯酸噁唑烷基乙基酯,N-(甲基丙烯酰基氧基)甲酰胺,甲基丙烯酸丙酮基酯,N-甲基丙烯酰基吗啉,N-甲基丙烯酰基-2-吡咯烷酮,N-(2-甲基丙烯酰基氧基乙基)-2-吡咯烷酮,N-(3-甲基丙烯酰基氧基丙基)-2-吡咯烷酮,N-(2-甲基丙烯酰基氧基十五烷基)-2-吡咯烷酮,N-(3-甲基丙烯酰基氧基十七烷基)-2-吡咯烷酮;

二甲基丙烯酸二醇酯,如甲基丙烯酸1,4-丁烷二醇酯,甲基丙烯酸2-丁氧基乙基酯,甲基丙烯酸2-乙氧基乙氧基甲基酯,甲基丙烯酸2-乙氧基乙基酯;

醚醇的甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸四氢糠基酯,甲基丙烯酸乙氧基氧基乙氧基乙基酯,甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙基酯,甲基丙烯酸1-丁氧基丙基酯,甲基丙烯酸1-甲基-(2-乙氧基氧基)乙基酯,甲基丙烯酸环己基氧基甲基酯,甲基丙烯酸甲氧基甲氧基乙基酯,甲基丙烯酸苄基氧基甲基酯,

甲基丙烯酸糠基酯,甲基丙烯酸2-丁氧基乙基酯,甲基丙烯酸2-乙氧基乙氧基甲基酯,甲基丙烯酸2-乙氧基乙基酯,甲基丙烯酸烯丙基氧基甲基酯,甲基丙烯酸1-乙氧基丁基酯,甲基丙烯酸甲氧基甲基酯,甲基丙烯酸1-乙氧基乙基酯,甲基丙烯酸乙氧基甲基酯;

卤代醇的甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸2,3-二溴丙基酯,甲基丙烯酸4-溴苯基酯,甲基丙烯酸1,3-二氯-2-丙基酯,甲基丙烯酸2-溴乙基酯,甲基丙烯酸2-碘乙基酯,甲基丙烯酸氯甲基酯;

甲基丙烯酸环氧乙烷基酯如甲基丙烯酸2,3-环氧丁基酯,甲基丙烯酸3,4-环氧丁基酯,甲基丙烯酸10,11-环氧十一烷基酯,甲基丙烯酸2,3-环氧环己基酯;甲基丙烯酸缩水甘油基酯;

含磷-,硼-和/或硅的甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸2-(二甲基磷酰基)丙基酯,甲基丙烯酸2-(乙基亚磷酰基)丙基酯,甲基丙烯酸二甲基膦基甲基酯,甲基丙烯酸二甲基膦酰基乙基酯,二乙基甲基丙烯酰基膦酸酯,二丙基甲基丙烯酰基磷酸酯,2-(二丁基膦酰基)乙基酯,硼酸2,3-亚丁基甲基丙烯酰基乙基酯,甲基二乙氧基甲基丙烯酰基乙氧基硅烷,甲基丙烯酸二乙基磷酰基乙基酯;

含硫的甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸乙基亚硫酰基乙基酯,甲基丙烯酸4-氰硫基丁基酯,甲基丙烯酸乙基磺酰基乙基酯,甲基丙烯酸氰硫基甲基酯,甲基丙烯酸甲基亚硫酰基甲基酯,二(甲基丙烯酰基氧基乙基)硫;

三甲基丙烯酸酯如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯;

乙烯基卤化物如氯乙烯,氟乙烯,偏二氯乙烯和偏二氟乙烯;

杂环(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸2-(1-咪唑基)乙基酯,(甲基)丙烯酸2-(4-吗啉基)乙基酯和1-(2-甲基丙烯酰基氧基乙基)-2-吡咯烷酮;

乙烯基酯如乙酸乙烯酯;

苯乙烯,在侧链中具有烷基取代基的取代苯乙烯,如 $\alpha$ -甲基苯乙烯和 $\alpha$ -乙基苯乙烯,在环上具有烷基取代基的取代苯乙烯如乙烯基甲苯和p-甲基苯乙烯,卤代苯乙烯如一氯苯乙烯,二氯苯乙烯,三溴苯乙烯和四溴苯乙烯;

杂环乙烯基化合物如2-乙烯基吡啶,3-乙烯基吡啶,2-甲基-5-乙烯基吡啶,3-乙基-4-乙烯基吡啶,2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶,乙烯基嘧啶,乙烯基吡啶,9-乙烯基吡啶,3-乙烯基吡啶,4-乙烯基吡啶,1-乙烯基咪唑,2-甲基-1-乙烯基咪唑,N-乙烯基吡咯烷酮,2-乙烯基吡咯烷酮,N-乙烯基吡咯烷,3-乙烯基吡咯烷,N-乙烯基己内酰胺,N-乙烯基丁内酰胺,乙烯基氧杂戊环,乙烯基呋喃,乙烯基噻吩,乙烯基硫代戊环,乙烯基噻唑和氢化乙烯基噻唑,乙烯基噁唑和卤代乙烯基噁唑;

乙烯基和异戊烯基醚;

马来酸和马来酸衍生物如马来酸的一-和二酯,马来酸酐,甲基马来酸酐,马来酰亚胺,甲基马来酰亚胺;

富马酸和富马酸衍生物如富马酸的一-和二酯;

二烯如二乙烯基苯。

实际特别优选的混合物包含甲基丙烯酸甲基酯,甲基丙烯酸丁基酯,甲基丙烯酸月桂基酯,甲基丙烯酸硬脂基酯和/或苯乙烯。

各组分可单独或混合使用。但要求至少两种不同的单体进行聚合。

本发明的嵌段共聚物可例如,通过在链生长过程中不连续改变烯属不饱和单体的混合物,即单个单体相互间的相对浓度而得到。这意味着,生长的聚合物链具有至少两种不同的单体组成。“不连续”是指,烯属不饱和单体的混合物的改变相对在恒定单体组成下的反应时间,即在相关嵌段的链生长时快速进行。这可在宽范围内变化。一般来说,加料时间与在恒定单体组成下的反应时间的比率低于1/10,优选1/20,特别优选低于1/100。

关于此,各种单体或单体混合物可间歇加入反应混合物。在此应该考虑到ATRP法的活性性质,因此在不同单体或单体混合物加料之间的反应可中断较长时间。类似结果可通过在连续加入单体的同时在特定时间点上跳跃式地改变单体的组成而实现。

前述单体通过具有一个可转移原子团的引发剂进行聚合。一般来说,这些引发剂可描述为结构式 $Y-(X)_m$ ,其中Y表示核分子(假设它能够形成自由基),X表示一个可转移原子或一个可转移原子团和m是1-10的整数,

取决于基团Y的官能度。如果 $m > 1$ ,各种可转移原子团X可具有不同的含义。如果引发剂的官能度 $> 2$ ,得到星形聚合物。优选的可转移原子或原子团是卤素如Cl,Br和/或I。

如上所述,假设基团Y能够形成用作起始分子的自由基,在此自由基加成到烯属不饱和单体上。为此,基团Y优选具有可使自由基稳定化的取代基。这些取代基是,除了别的, $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 和 $\text{CO}_2\text{R}$ ,其中R分别为烷基或芳基残基,芳基和/或杂芳基。

烷基残基是具有1-40个碳原子的饱和或不饱和,支链或线性烃残基,如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,2-甲基丁基,戊烯基,环己基,庚基,2-甲基庚烯基,3-甲基庚基,辛基,壬基,3-乙基壬基,癸基,十一烷基,4-丙烯基十一烷基,十二烷基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基,十八烷基,十九烷基,二十烷基,鲸蜡基二十烷基,二十二烷基和/或二十烷基三十四烷基。

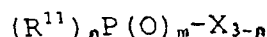
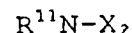
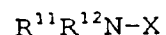
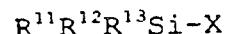
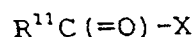
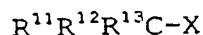
芳基残基是在芳环中具有6-40个碳原子的环状芳族残基。这些残基可被取代。取代基是,例如,具有1-6个碳原子的线性和支链烷基如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,2-甲基丁基或己基;环烷基如环戊基和环己基;芳族基团如苯基或萘基;氨基,醚基团,酯基团和卤化物。

芳族残基是,例如,苯基,二甲苯基,甲苯基,萘基或联苯基。

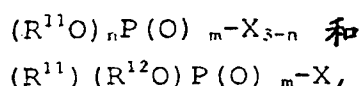
术语“杂芳基”是指杂芳环体系,其中至少一个CH基团被N替代或两个相邻的CH基团被S,O或NH替代,如噻吩,呋喃,吡咯,噻唑,咪唑,吡啶,嘧啶和苯并[a]呋喃的残基,同样可具有前述的取代基。

可用于本发明的引发剂可以是具有一个或多个可在聚合反应条件下自由基转移的原子或原子团的任何化合物。

合适的引发剂包括具有以下结构式的那些:







其中X选自Cl,Br,I,或OR<sup>10</sup>,[其中R<sup>10</sup>是具有1-20个碳原子的烷基基团,其中每个氢原子可独立地被卤化物,优选氯化物或氟化物替代,具有2-20个碳原子的链烯基,优选乙烯基,具有2-10个碳原子的炔基,优选乙炔基,可被1-5卤素原子或具有1-4个碳原子的烷基基团取代的苯基,或芳烷基(芳基-取代的烷基,其中芳基基团是苯基或取代的苯基且烷基基团是具有1-6个碳原子的烷基,如苄基)],SR<sup>14</sup>, SeR<sup>14</sup>,OC(=O)R<sup>14</sup>, OP(=O)R<sup>14</sup>, OP(=O)(OR<sup>14</sup>)<sub>2</sub>,OP(=O)OR<sup>14</sup>,O-N(R<sup>14</sup>)<sub>2</sub>,S-C(=S)N(R<sup>14</sup>)<sub>2</sub>,CN,NC,SCN,CNS,OCN,CNO和N<sub>3</sub>,其中R<sup>14</sup>表示具有1-20,优选1-10个碳原子的芳基基团或线性或支链烷基基团,其中两个R<sup>14</sup>基团(如果存在)可共同构成一个5,6或7-元杂环;和R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>是独立地选自氢,卤素,具有1-20,优选1-10和尤其优选1-6个碳原子的烷基基团,具有3-8个碳原子的环烷基基团,R<sup>8\*</sup><sub>3</sub>Si,C(=Y\*)R<sup>5\*</sup>,C(=Y\*)NR<sup>6\*</sup>R<sup>7\*</sup>,其中Y\*,R<sup>5\*</sup>,R<sup>6\*</sup>和R<sup>7\*</sup>定义如上,COCl,OH,(残基R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>之一优选为OH),CN,具有2-20个碳原子,优选2-6个碳原子的链烯基或炔基基团,和尤其优选烯丙基或乙烯基,环氧乙烷基,缩水甘油基,具有2-6个碳原子的亚烷基或亚链烯基,可被环氧乙烷基或缩水甘油基,芳基,杂环基,芳烷基,芳链烯基(芳基-取代的链烯基,其中芳基是定义如上且链烯基是乙烯基,被一个或两个C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基基团和/或卤素原子,优选被氯取代)取代,具有1-6个碳原子的烷基,其中一个直至所有的氢原子,优选一个氢原子被卤素取代(优选氟或氯,如果一个或多个氢原子被替代,和优选氟,氯或溴,如果一个氢原子被替代),具有1-6个碳原子的烷基,其被1-3个(优选1)选自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基,芳基,杂环基,C(=Y\*)R<sup>5\*</sup>,(其中R<sup>5\*</sup>定义如上),C(=Y\*)NR<sup>6\*</sup>R<sup>7\*</sup>(其中R<sup>6\*</sup>和R<sup>7\*</sup>定义如上),环氧乙烷基和缩水甘油基的取代基取代(优选不超过两个的残基R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>是氢,尤其优选最多一个残基R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>和R<sup>13</sup>是氢);

m是0或1;和m=0,1或2.

特别优选的引发剂是苄基卤如p-氯甲基苯乙烯,α-二氯二甲苯,α,α-二氯二甲苯,α,α-二溴二甲苯和六(α-溴甲基)苯,苄基氯,苄基溴,1-溴-1-苯基

乙烷和1-氯-1-苯基乙烷;

在 $\alpha$ 位被卤代的羧酸衍生物,如2-溴丙酸丙基酯,2-氯丙酸甲基酯,2-氯丙酸乙基酯,2-溴丙酸甲基酯,2-溴异丁酸乙基酯;

甲苯磺酰基卤如p-甲苯磺酰氯;

烷基卤如四氯甲烷,三溴甲烷,1-乙烯基乙基氯,1-乙烯基乙基溴;和磷酸酯的卤素衍生物如二甲基磷酸氯。

引发剂一般以 $10^{-4}$ mol/L-3mol/L,优选 $10^{-3}$ mol/L- $10^{-1}$ mol/L,和尤其优选 $5 \times 10^{-2}$ mol/L- $5 \times 10^{-1}$ mol/L的浓度使用,但无意受此局限。如果所有单体转化,聚合物的分子量来自引发剂与单体的比率。该比率优选为 $10^{-4}$ :1直至0.5:1,特别优选 $5 \times 10^{-3}$ :1直至 $5 \times 10^{-2}$ :1。

包含至少一种过渡金属的催化剂用于进行聚合反应。在此,可以使用任何能够与引发剂或具有可转移原子团的聚合物链产生氧化还原周期的过渡金属化合物。在这些周期中,可转移原子团和催化剂可逆地形成一种化合物,同时过渡金属的氧化态升高或降低。在此假设,自由基被释放或束缚,因此自由基的浓度保持非常低。但也可能通过过渡金属化合物与可转移原子团的加成而使或促进烯属不饱和单体插入到Y-X或Y(M)<sub>z</sub>-X键中,其中Y和X具有以上给出的含义且M表示单体,而z表示聚合度。

在此优选的过渡金属是Cu,Fe,Co,Cr,Ne,Sm,Mn,Mo,Ag,Zn,Pd,Pt,Re,Rh,Ir,In,Yd和/或Ru,可以合适的氧化态使用。这些金属可单独或混合使用。假设,这些金属能够催化聚合反应的氧化还原周期,其中氧化还原对 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,例如是活性的,因此,这些金属化合物作为卤化物如氯化物或溴化物,醇盐,氢氧化物,氧化物,硫酸盐,磷酸盐或六氟磷酸盐或三氟甲烷硫酸盐加入反应混合物中。优选的金属化合物是 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,CuBr,CuCl,CuI,CuN<sub>3</sub>,CuSCN,CuCN,CuNO<sub>2</sub>,CuNO<sub>3</sub>,CuBF<sub>4</sub>,Cu(CH<sub>3</sub>COO)Cu(CF<sub>3</sub>COO),FeBr<sub>2</sub>,RuBr<sub>2</sub>,CrCl<sub>2</sub>和NiBr<sub>2</sub>。

但也可使用较高氧化态的化合物,例如CuO,CuBr<sub>2</sub>,CuCl<sub>2</sub>,CrCl<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,和FeBr<sub>3</sub>。在这些情况下,反应可利用传统的自由基形成剂如AIBN而引发。在此,过渡金属化合物首先被还原,因为它们与产生自

这些传统自由基形成剂的自由基反应。这是反向ATRP,例如描述于Wang和Matyjaszewski的Macromolecules (1995) Vol.28,pp.7572-7573.

此外,过渡金属可作为零氧化态的金属,尤其是以前述化合物的混合物而用于催化,例如,描述于WO98/40415。在这些情况下,转化的反应速率增加。据说,催化活性过渡金属化合物的浓度因此可通过使高氧化态过渡金属与金属过渡金属成比例而增加。

过渡金属与引发剂的摩尔比一般为0.0001:1-10:1,优选0.001:1-5:1和尤其优选0.01:1-2:1,但这无意于进行任何限定。

聚合反应在能够与金属催化剂形成配位化合物的配体的存在下进行。除了别的,这些配体用于增加过渡金属化合物的溶解度。配体的另一重要功能是避免形成稳定的有机金属化合物。这特别重要,因为这些稳定的化合物不会在所选反应条件下聚合。另外,据说配体有助于夺取可转移原子团。

这些配体基本上是已知的且描述于,例如,WO97/18247和WO98/40415。这些化合物一般具有一个或多个可借以键接金属原子的氮,氧,磷和/或硫原子。许多这些配体一般可表示为结构式 $R^{16}-Z-(R^{18}-Z)_m-R^{17}$ ,其中 $R^{16}$ 和 $R^{17}$ 独立地表示H, $C_1-C_{20}$ 烷基,芳基,杂环基,可视需要被取代。这些取代基包括,除了别的,烷氧基残基和烷基氨基残基。 $R^{16}$ 和 $R^{17}$ 可视需要形成饱和、不饱和或杂环的环。Z表示O,S,NH, $NR^{19}$ ,或 $PR^{19}$ ,其中 $R^{19}$ 具有与 $R^{16}$ 相同的含义。 $R^{18}$ 独立地表示线性、支链或环状的具有1-40个碳原子,优选2-4个碳原子的二价基团,如亚甲基,亚乙基,亚丙基或亚丁基。烷基和芳基的含义如以上给出。杂环基残基是具有4-12碳原子的环状残基,其中该环的一个或多个 $CH_2$ 基团已被杂原子基团如O,S,NH和/或NR替代,其中残基R具有与 $R^{16}$ 相同的含义。

另一种合适的配体可由以下结构式表示:



其中 $R^1, R^2, R^3$ 和 $R^4$ 独立地表示H,  $C_1-C_{20}$ 烷基, 芳基, 杂环基和/或杂芳基残基, 其中残基 $R^1$ 和 $R^2$ 或 $R^3$ 和 $R^4$ 可共同构成一个饱和或不饱和环。

在此, 优选的配体是含有N原子的螯合配体。

优选的配体包括, 除了别的, 三苯基磷烷(phosphane), 2,2-二吡啶, 烷基-2,2-二吡啶如4,4-二-(5-壬基)-2,2-二吡啶, 4,4-二-(5-庚基)-2,2-二吡啶, 三(2-氨基乙基)胺(TREN),  $N, N, N', N', N''$ -五甲基二亚乙基三胺, 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺和/或四甲基亚乙基二胺。其它的优选配体, 例如, 描述于W097/47661。配体可单独或混合使用。

这些配体可与金属化合物现场形成配位化合物或它们可先制成配位化合物并随后加入反应混合物。

配体与过渡金属的比率取决于配体的齿状态和过渡金属的配位数。一般来说, 该摩尔比为100:1-0.1:1, 优选6:1-0.1:1和尤其优选3:1-0.5:1, 但无意于进行任何限定。

单体、过渡金属催化剂、配体和引发剂根据所需的聚合物溶液视情况选择。据说, 过渡金属-配体配合物和可转移原子团之间的反应的高速率常数对窄分子量分布是重要的。如果该反应的速率常数太低, 自由基的浓度太高, 因此发生常见的终止反应, 造成宽分子量分布。该交换速率例如取决于可转移原子团、过渡金属、配体和过渡金属化合物的阴离子。专业技术人员可在例如WO98/40415中找到用于选择这些组分的有价值的建议。

除了前述的ATRP法, 按照本发明的嵌段共聚物也可例如通过RAFT法(“可逆加成碎裂链转移”)而得到。该方法例如在WO98/01478中详细给出, 在此将其作为参考用于公开。

聚合反应可在常压、减压或高压下进行。聚合反应温度也不重要。但该值一般为 $-20-200^{\circ}\text{C}$ , 优选 $0-130^{\circ}\text{C}$ 和尤其优选 $60-120^{\circ}\text{C}$ 。

聚合反应可在有或没有溶剂的情况下进行。术语溶剂在此要广义地理解。

优选地, 聚合反应在非极性溶剂中进行。这些溶剂是烃溶剂如芳族

溶剂如甲苯,苯和二甲苯,饱和烃如环己烷,庚烷,辛烷,壬烷,癸烷,十二烷,也可为支链形式。这些溶剂可单独或混合使用。特别优选的溶剂是矿物油和合成油及其混合物。其中,矿物油在实际中是特别优选的。

矿物油基本上是已知的且可购得。它们一般通过蒸馏和/或精制和视需要的其它纯化和处理方法得自石油或粗油,其中矿物油概念尤其包括粗油或石油的较高沸级分。一般来说,矿物油在50毫巴下的沸点高于 $200^{\circ}\text{C}$ ,优选高于 $300^{\circ}\text{C}$ 。也可通过低温蒸馏页岩油、焦化硬煤、在排除空气的情况下蒸馏褐煤以及氢化硬煤或褐煤而制备。在较少情况下,矿物油也可由植物来源(例如西蒙得木油,菜籽油)或动物来源(例如蹄油)的原料制成。因此,矿物油具有不同量的芳族,环状,支链和线性烃,分别取决于来源。

一般来说,粗油或矿物油中的石蜡基、环烷基和芳族级分是有区别的,其中术语石蜡基级分表示较长链或高度支化的异烷烃,而环烷基级分表示环烷烃。另外,分别根据来源和加工方法,矿物油具有不同量的n-烷烃,低度支化的异烷烃,所谓的一甲基-支化石蜡,和具有可导致极性性能的杂原子,尤其O,N和/或S的化合物。n-烷烃在优选矿物油中的量低于3%重量,含O,N和/或S的化合物的量低于6%重量。芳族化合物和一甲基-支化石蜡的量一般分别为0-30%重量。按照一个有意义的方面,矿物油主要包含环烷基和石蜡基烷烃,一般具有超过13,优选超过18,实际上特别优选超过20个的碳原子。这些化合物的量一般 $\geq 60\%$ 重量,优选 $\geq 80\%$ 重量,无意于受此任何限制。

使用传统方法如脬分离和硅胶液相色谱法对特别优选的矿物油进行的分析给出了,例如,以下组分,其中百分数是指相应矿物油的总重:

具有约18-31个碳原子的n-烷烃:

0.7—1.0%,

具有约18-31个碳原子的低支化烷烃:

1.0—8.0%,

具有14-32个碳原子的芳族化合物:

0.4—10.7%,

具有20-32个碳原子的异-和环烷烃:

60.7—82.4%,

极性化合物:

0.1—0.8%,

损失:

6.9—19.4%。

对分析矿物油的有价值的建议以及对具有其它组成的矿物油的列举可参见,例如,Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版CD-ROM,1997,在条目“润滑剂和相关产品”下。

合成油是,除了别的,有机酯,有机醚如硅油和合成烃,尤其聚烯烃。它们大部分比矿物油稍贵,但它们在性能上具有优势。为了解释,应该提及5种API级基础油(API:美国石油学会),而且这些基础油特别优选用作溶剂。

这些溶剂的用量是,除了别的,基于混合物总重的1-99%重量,优选5-95%重量,尤其优选5-60%重量和实际上尤其优选10-50%重量,但无意于局限于此。

如此制备的聚合物的分子量一般为1,000-1,000,000g/mol,优选 $10 \times 10^3$ -500  $\times 10^3$ g/mol和尤其优选20  $\times 10^3$ -300  $\times 10^3$ g/mol,但无意于局限于此。这些值是指多分散聚合物在该组合物中的重均分子量。

ATRP与传统自由基聚合反应方法相比的特殊优点在于,可得到具有窄分子量分布的聚合物。不愿局限于此,通过本发明方法制成的聚合物由Mw/Mn表示的多分散性为1-12,优选1-4.5,尤其优选1-3,和实际上尤其优选1.05-2。

除了别的,本发明共聚物可用作润滑油和内燃机生物燃料的添加剂以降低倾点。即,本发明的其它有意义的方面是包含本发明共聚物的润滑油和内燃机生物燃料。

本发明共聚物可单独或混合使用,其中术语“混合物”要广义理解。它包括本发明不同共聚物的混合物以及本发明共聚物与传统聚合物的混合物两者。

内燃机生物燃料基本上是已知的且指定为天然,尤其是可再生的油,适用于特殊适应的内燃机的操作。这些内燃机燃料包括,例如,植物油如菜籽油。

润滑油的例子为,除了别的,车用机油,机油,涡轮机油,传压流体,泵油,传热油,绝缘油,切削液和汽缸油。

这些润滑油一般包含基础油和一种或多种添加剂,这在很大程度上为专业技术人员已知。

通常,任何足以提供即使在高温下也不会崩溃的润滑剂膜的化合物都适用作基础油。粘度可例如用于确定这种性能,正如它们例如为SAE规格中对机油确立的。

除了别的,适用于此的化合物是天然油、矿物油和合成油、及其混合物。

天然油是动物或植物油如蹄油或西蒙得木油。矿物油以上已作为溶剂进行了深入描述。它们因为价格有利而特别有用。除了别的,合成油是满足上述要求的有机酯、合成烃,尤其是聚烯烃。它们大部分比矿物油更昂贵,但它们在性能上更加有利。

这些基础油也可以混合物使用并可广泛购得。

本发明共聚物也可用作加入润滑油且大多已知的所谓DI包(洗涤剂抑制剂)或其它浓缩物的组分使用。这些浓缩物包括15-85%重量的一种或多种本发明共聚物。另外,该浓缩物还可包含有机溶剂,尤其是矿物油和/或合成油。

润滑油或前述浓缩物一般包含添加剂和基础油。这些添加剂是,除了别的,粘度指数促进剂、抗氧化剂、抗老化剂、腐蚀抑制剂、洗涤剂、分散剂、EP添加剂、泡沫抑制剂、减摩剂、倾点抑制剂、染料、增香剂和/或去乳化剂。

添加剂带来有利的在低和高温下的流动性质(提高粘度指数),它们使固体物质悬浮(洗涤剂-分散剂性质),它们中和酸性反应产物并在汽缸表面上形成保护膜(EP添加剂,EP为“极压”)。专业技术人员可在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版CD-ROM,1998中找到其它

有价值的建议。

这些添加剂的用量取决于润滑剂的用途。但一般来说，基础油的量为25-90%重量，优选50-75%重量。本发明共聚物在润滑油中的量优选为0.01-10%重量，尤其优选0.01-2%重量。内燃机生物燃料包含优选0.01-10%重量，尤其0.01-2%重量的本发明共聚物。

本发明以下通过实施例和对比例更详细描述，但这些实施例无意于限定本发明。

在以下实验中，倾点按照ASTM D97-93,MRV值按照ASTM 4684-92和扫描Brookfield结果按照ASTM D-5133-90测定。胶凝指数是扫描Brookfield测量的粘度-温度图的第一数学导数的最大值。对于MRV测量的屈服-应力值，应该注意，低于35Pa的测量值因测量精度的缘故给为值0。

#### 实施例1和2

ATRP聚合反应实验在外配有剑形搅拌器、加热套、氮气入口、快速冷却体系和滴液漏斗的圆底烧瓶中进行。此时，100克重量比为45:55的CEMA/LMA混合物(CEMA：得自甲基丙烯酸甲基酯与<sup>®</sup>Nafol 1620(Condea)的反应的长链甲基丙烯酸酯的混合物；LMA：得自甲基丙烯酸甲基酯与<sup>®</sup>Lorol(Henkel KGaA)的反应的长链甲基丙烯酸酯的混合物)与50克甲苯(实施例1)或50克矿物油(Petro,Canada)(实施例2)一起存在于反应烧瓶中，并通过加入干冰和加入氮气进行惰性化处理。然后将该混合物在搅拌下加热至95℃。在加热操作过程中，在约70℃下加入0.48克CuBr和1.15克PMDETA(五甲基二亚乙基三胺)。在达到预设立的温度95℃之后，加入0.65克EBiB(2-溴异丁酸乙基酯)，这样形成一种多相混合物，因为催化剂仅部分溶解。

在反应约2小时之后，在5分钟内向该混合物中加入CEMA:LMA重量比为15:85的CEMA/LMA混合物。加料完成之后，该混合物在95℃下再搅拌4小时。然后将该混合物冷却至室温，用约400mL甲苯稀释并滤过10克Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以分离污染物。然后将甲苯在旋转式蒸发器上蒸馏出。该混合物用GPC分析以确定数均分子量(Mn)和多分散性Mw/Mn(PDI)。



然后将表1所示量的所得聚合物加入15W-40(SAE)矿物油(Sunoco)中。然后按照前述试验测试添加剂的效率。结果在表1中给出。

对比例中的合成按照美国专利5368761。首先,将100克重量比为45:55的CEMA/LMA混合物与50克甲苯一起聚合。所得混合物用GPC分析。得到一种数均分子量为46100克/摩尔且多分散性为2.11的聚合物。

重复用于制备常规聚合物的实验,但使用100克重量比为15:85的CEMA/LMA混合物。所得聚合物的数均分子量为44800克/摩尔且多分散性为2.02。

两种聚合物都加入来自Farmland Co.的矿物油中,这样利用前述标准测试聚合物的效率。表中给出的量是指两种聚合物(0.018%重量15:85聚合物和0.018[%重量]45:55聚合物)的1:1混合物的总和。结果也在表1中给出。

表1

	实施例1	实施例2	对比例
PDI	4.18	1.41	2.11;2.02
混合物的聚合物含量(%重量)	0.036	0.03	0.018+0.018=0.036
倾点	-27	-24	-24
MRV			
粘度(Pa·sec)	22.5	19.2	12.1
屈服应力(Pa)	0	0	175
扫描Brookfield			
在-20℃下的粘度(mPa·sec)	11400	8400	32900
在3000mPa·sec下的温度(℃)	-24.2	-26.9	-19.4
胶凝指数和温度℃	7.8在-19℃	6.9在-28℃	32.3在-18℃